

10/537838
Rec'd T/PTO 06 JUN 2005
PCT/JPC3/15577

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

07.01.04

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 3月14日

REC'D 19 FEB 2004

WIPO PC

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-071060
[ST. 10/C]: [JP2003-071060]

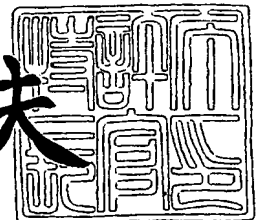
出 願 人
Applicant(s): 鐘淵化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3007358

【書類名】 特許願
【整理番号】 OSK-5049
【提出日】 平成15年 3月14日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B32B 27/34
【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市下阪本 1-8-1

【氏名】 西中賢

【発明者】

【住所又は居所】 大津市仰木の里 4-7-15

【氏名】 伊藤卓

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5-5-32

【氏名】 村上睦明

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 武田正利

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層体およびプリント配線板の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、熱可塑性ポリイミド樹脂層とその表面に金属層を設けた積層体の製造方法であって、該熱可塑性ポリイミド樹脂層を加熱しながら金属元素を堆積させて金属層を形成することを特徴とする積層体の製造方法。

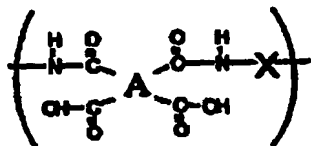
【請求項 2】 前記加熱温度が、100℃以上であることを特徴とする請求項 1 記載の積層体の製造方法。

【請求項 3】 前記金属層の形成方法が、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法または化学蒸着法のいずれか、あるいはこれらを組み合わせた方法であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の積層体の製造方法。

【請求項 4】 前記金属層が、チタンまたはその合金、クロムまたはその合金、ニッケルまたはその合金、あるいは金またはその合金からなる第 1 金属層と該第 1 金属層上に形成する銅またはその合金からなる第 2 金属層からなることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の積層体の製造方法。

【請求項 5】 前記熱可塑性ポリイミド樹脂層が下記一般式 (1) で表されるポリアミド酸を脱水閉環して得られる熱可塑性ポリイミド樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の積層体の製造方法。

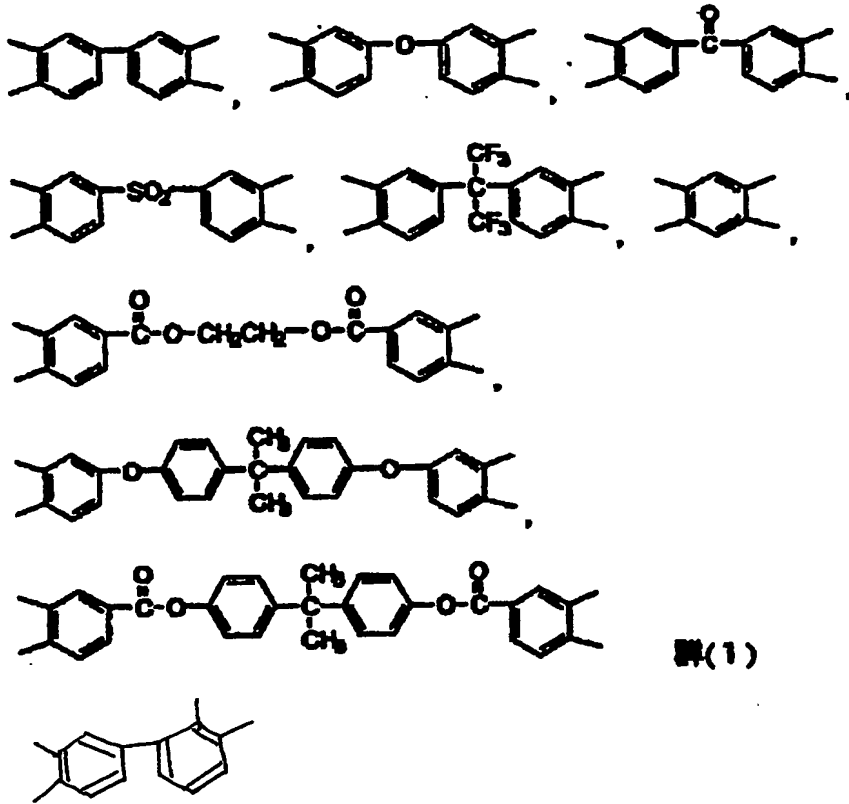
【化 1】



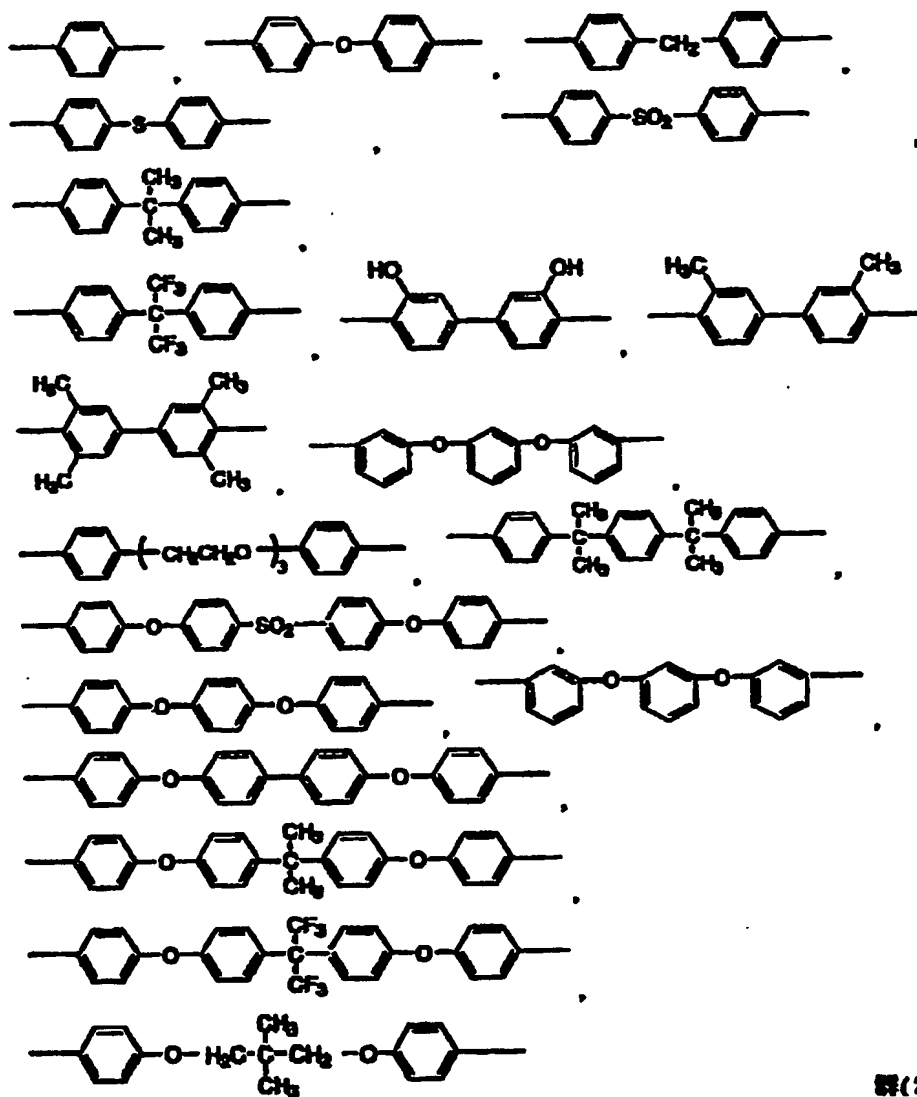
一般式 (1)

(式中、A は 4 価の有機基、X は 2 価の有機基を示す)、
ただし、一般式 (1) 中の A は下記一般式群 (1) から選択されたものであり、
一般式 (1) 中の X は下記一般式群 (2) から選択されたものである。

【化2】



【化3】



図(2)

【請求項6】 非熱可塑性ポリイミドフィルムの少なくとも片方の面に熱可塑性ポリイミド樹脂層を設けた積層体を加熱しながら金属層を形成することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の積層体の製造方法。

【請求項7】 前記非熱可塑性ポリイミドフィルムの少なくとも一方の面上に形成された熱可塑性ポリイミド層の厚みが $10\mu\text{m}$ 以下であり、かつ非熱可塑性ポリイミド層の厚さよりも薄いことを特徴とする請求項6記載の積層体の製造方法。

【請求項8】 請求項1～7の方法で製造した積層体を用いることを特徴とするプリント配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気・電子機器等に広く使用される、平滑な平面を有する高分子フィルム上に銅の金属層を形成した積層体を用いてなるプリント配線板の製造法に関する。さらに詳しくはビアホール形成工程、デスミヤ工程など、通常のプリント配線板の製造プロセスが適用可能であり、さらに接着性、環境安定性に優れた高密度フレキシブルプリント配線板、フレキシブルプリント配線板を積層した多層フレキシブルプリント配線板、フレキシブルプリント配線板と硬質プリント配線板を積層したりジッド・フレックス配線板、ビルドアップ配線板、TAB (Tape Automated Bonding) 用テープ、プリント配線板上に直接半導体素子を実装したCOF (Chip On Film) 基板、MCM (Multi Chip Module) 基板、等の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

表面に回路を形成したプリント配線板が、電子部品や半導体素子等を実装するために広く用いられ、近年の電子機器の小型化、高機能化の要求に伴い、その様なプリント配線板には、回路の高密度化や薄型化が強く望まれている。特にライン/スペースの間隔が $25\mu\text{m}/25\mu\text{m}$ 以下であるような微細回路形成方法の確立はプリント配線板分野の重要な課題である。

【0003】

通常プリント配線板においては、基板となる高分子フィルムと回路との間の接着はアンカー効果と呼ばれる表面の凹凸によって達成されている。そのため一般

にフィルム表面を粗化する工程が設けられ、通常その表面にはR_z値換算で3～5 μm程度の凹凸がつけられる。この様な基板表面の凹凸は形成される回路のライン/スペースの値が30/30 μm以上である場合には問題とならないが、30/30 μm以下、特に25/25 μm以下の線幅の回路形成には重大な問題となる。その理由はこの様な高密度の細線である回路線が基盤表面の凹凸の影響を受けるためである。従って、ライン/スペースの値が25/25 μm以下の回路の形成には、表面平滑性の高い高分子基板への回路形成技術が必要となり、その平面性はR_z値換算で2 μm以下、さらに望ましくは1 μm以下である必要がある。当然この場合には、接着力として上記アンカー効果は期待出来なくなるので、別の接着方法の開発が必要となる。

【0004】

一方、回路基板にはより高密度の微細配線が求められると同時に、高温高湿などのより厳しい環境下での安定性が求められるようになってきており、特に高分子フィルムと回路配線の接着性についても高温・高湿の環境に耐えることが要求されている。

【0005】

さらに、両面プリント配線板や多層プリント配線板のような場合には、層間の回路を導通させるビアホール形成が不可欠である。そのため、その様なプリント配線板は通常、レーザーによるビアホール形成工程、デスマヤ工程、触媒付与工程、無電解メッキ銅を施す工程、等を経て回路形成がおこなわれる。

【0006】

さらに、回路形成はエッチングによるいわゆるサブトラクティブ法により行われる場合や、レジスト膜を形成する工程、無電解メッキ膜が露出している部分への電解銅メッキ工程、レジスト被膜の除去工程、余分な無電解銅メッキ皮膜のエッチング工程から成る、いわゆるセミアディティブ法により製造される場合もある。したがって、配線回路と高分子フィルム間の接着性はこれらのプロセスに耐えるものである必要がある事は言うまでもない。

【0007】

ポリイミドフィルムと回路配線との接着性改善についてはこれまでも種々の検

討が試みられている。例えば、ポリイミドフィルムにチタン系の有機化合物を添加することにより接着性を改善する技術、あるいは、Sn、Cu、Zn、Fe、Co、MnまたはPdからなる金属塩によってコートされた表面接着力の改善されたポリイミドなどが開示されている。また、ポリアミド酸固化フィルムに耐熱性表面処理剤を塗布した後イミド化したポリイミドフィルムをメタライズする方法が開示されている。さらに、ポリイミドフィルムの表面にチタン元素を存在させる手法が開示されている。また、本発明者らによって熱可塑性ポリイミド表面に乾式鍍金法により導体層を形成しそれを加圧および熱処理して融着せしめポリイミドと接着層との密着強度を強化する手法が開示されている。また、金属箔の接着性向上の取り組みとしては金属箔と熱可塑性ポリイミドを接着させる方法が開示されている。

【0008】

これらのポリイミドフィルム表面に蒸着、等の物理的方法で形成した金属層は、通常のポリイミドフィルム表面に形成した金属層に比較して優れた接着強度を有しているが、これらの発明の方法で作製されたポリイミドフィルム／金属間の接着はレーザーによるビアホール形成工程とデスミヤ工程によって剥離してしまう場合がある。

【0009】

【特許文献1】

特許第1, 948, 445号（米国特許第4, 742, 099号）

【0010】

【特許文献2】

特開平6-73209号公報（米国特許第5, 227, 224号）

【0011】

【特許文献3】

米国特許第5, 130, 192号

【0012】

【特許文献4】

特開平11-71474

【0013】

【特許文献5】

特開 2002-113812

【0014】

【特許文献6】

特開平 08-230103

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点を改善するために成されたもので、その目的とするところは、(1) 表面平滑性に優れたポリイミドフィルム上に強固に接着された微細な回路配線を形成出来る事、(2) レーザーによるビアホール形成工程、デスミヤ工程から最終的な回路形成に至るプリント配線板の製造プロセスに耐える接着を実現する事、(3) 常態および高温・高湿下での接着安定性に優れたプリント配線板を提供する事、にある。

【0016】

本発明者らは、上記した問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、通常行われるプラズマ処理のような表面処理に変わって、熱可塑性ポリイミド層上に金属元素を堆積させて金属層を形成する際、熱可塑性ポリイミド樹脂を加熱するという極めて簡便な方法が有効であることを見出した。本発明の積層体の製造方法を用いる事により、高密度で耐環境安定性に優れた積層体、フレキシブルプリント配線板、フレキシブルプリント配線板を積層した多層フレキシブルプリント配線板、フレキシブルプリント配線板と硬質プリント配線板を積層したリジッド・フレックス配線板、ビルドアップ配線板、TAB用テープ、プリント配線板上に直接半導体素子を実装したCOF基板、MCM基板、等を製造できる。

【0017】

【課題を解決するための手段】

本発明は以下の構成からなる製造方法を提供するものであり、これにより上記目的が達成される。

1) 少なくとも、熱可塑性ポリイミド樹脂層とその表面に金属層を設けた積層体

の製造方法であって、該熱可塑性ポリイミド樹脂層を加熱しながら金属元素を堆積させて、金属層を形成することを特徴とする積層体の製造方法。

2) 前記加熱温度が、100℃以上であることを特徴とする1)記載の積層体の製造方法。

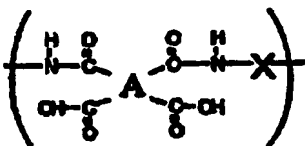
3) 前記金属元素を堆積して金属層を形成する方法が、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法または化学蒸着法のいずれか、あるいはこれらを組み合わせた方法であることを特徴とする1) または2) に記載の積層体の製造方法。

4) 前記金属層が、チタンまたはその合金、クロムまたはその合金、ニッケルまたはその合金、あるいは金またはその合金からなる第1金属層と該第1金属層上に形成する銅またはその合金からなる第2金属層からなることを特徴とする1)～3) のいずれかに記載の積層体の製造方法。

5) 前記熱可塑性ポリイミド樹脂層が下記一般式(1)で表されるポリアミド酸を脱水閉環して得られる熱可塑性ポリイミド樹脂を含有することを特徴とする1)～4) のいずれかに記載の積層体の製造方法。

【0018】

【化4】

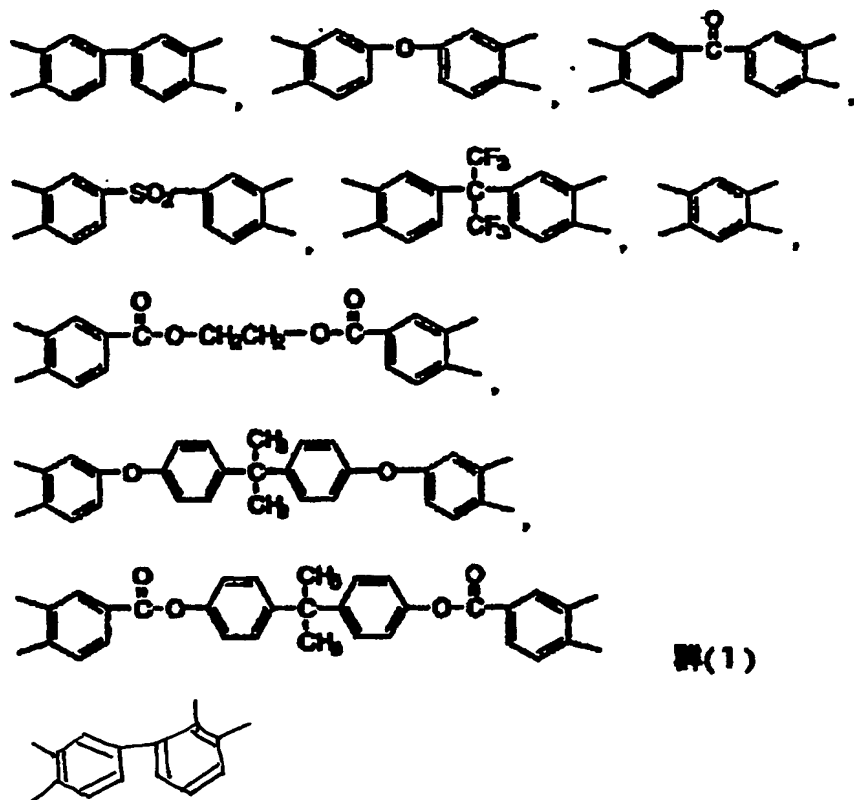


一般式(1)

(式中、Aは4価の有機基、Xは2価の有機基を示す)、
ただし、一般式(1)中のAは下記一般式群(1)から選択されたものであり、
一般式(1)中のXは下記一般式群(2)から選択されたものである。

【0019】

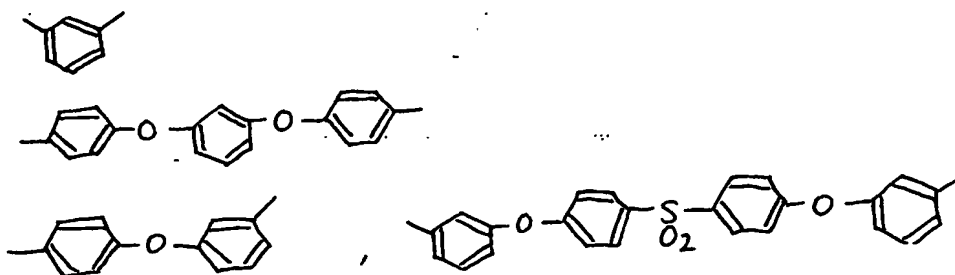
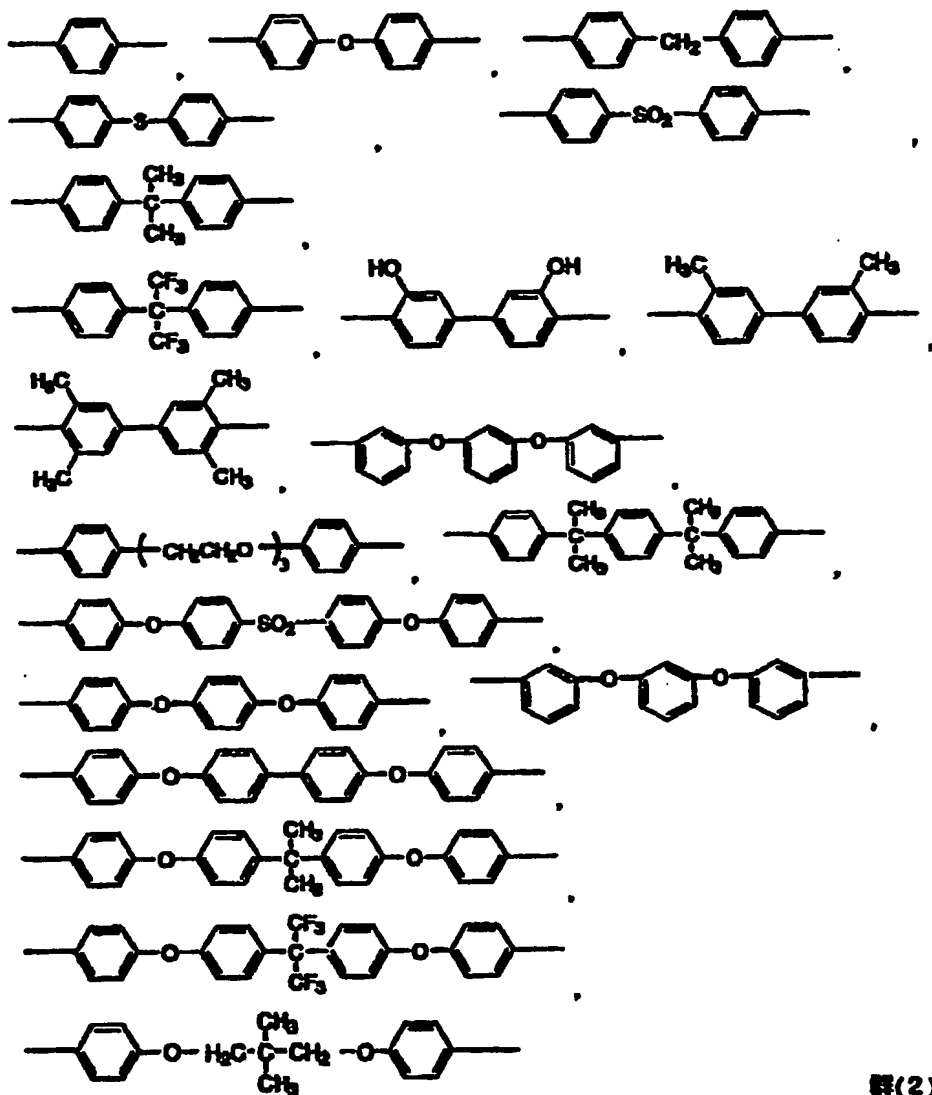
【化5】



例(1)

【0020】

【化6】



6) 非熱可塑性ポリイミドフィルムの少なくとも片方の面に熱可塑性ポリイミド樹脂層を設けた積層体を加熱しながら金属元素を堆積して金属層を形成することを特徴とする1)～5)のいずれかに記載の積層体の製造方法。

7) 前記非熱可塑性ポリイミドフィルムの少なくとも一方の面上に形成された熱可塑性ポリイミド層の厚みが $10\mu\text{m}$ 以下であり、かつ非熱可塑性ポリイミド層の厚さよりも薄いことを特徴とする 6) 記載の積層体の製造方法。

8) 1) ~ 7) の方法で製造した積層体を用いることを特徴とするプリント配線板の製造方法。

【0021】

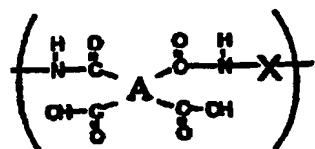
【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を具体的に説明する。

まず、本発明に係る積層体に用い得る熱可塑性ポリイミドについて説明する。ここで言う熱可塑性ポリイミドとしては下記一般式 (1)

【0022】

【化7】

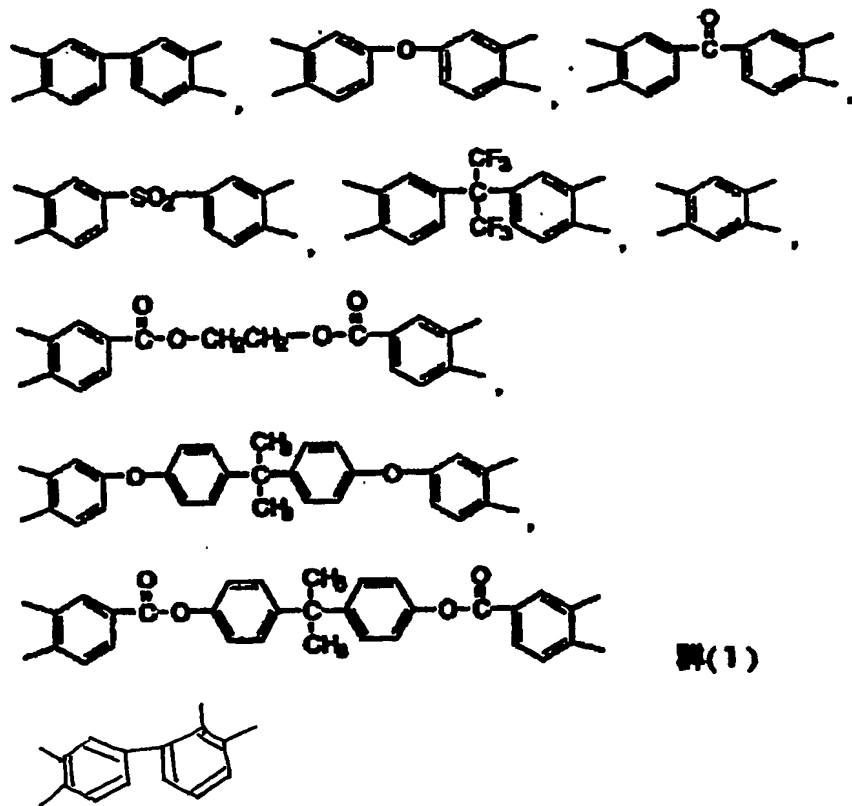


一般式 (1)

(式中、Aは4価の有機基、Xは2価の有機基を示す)、で表されるポリアミド酸を脱水閉環して得られる熱可塑性ポリイミドが好ましく、一般式 (1) 中のAが一般式群 (1) に示す4価の有機基から選択される基であることが好ましく、同一または異なってもよい。

【0023】

【化8】

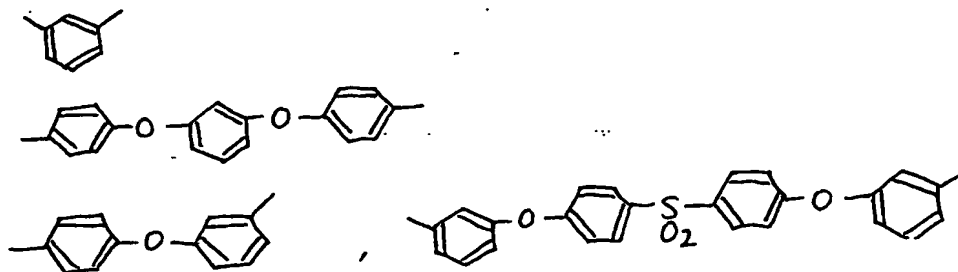


群(1)

また、前記一般式 (1) 中の X は一般式群 (2)

【0024】

群(2)



出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 7 3 5 8

製造することができる。ポリアミド酸は、通常、芳香族酸二無水物の少なくとも 1 種とジアミンの少なくとも 1 種を、実質的等モル量を有機溶媒中に溶解させて、得られたポリアミド酸有機溶媒溶液を、制御された温度条件下で、上記酸二無水物とジアミンの重合が完了するまで攪拌することによって製造される。また、ポリイミドはポリアミド酸をイミド化して得られるが、イミド化には、熱キュア法及びケミカルキュア法のいずれかを用いる。熱キュア法は、脱水閉環剤等を作用させずに加熱だけでイミド化反応を進行させる方法である。また、ケミカルキュア法は、ポリアミド酸有機溶媒溶液に、無水酢酸等の酸無水物に代表される化学的転化剤（脱水剤）と、イソキノリン、 β -ピコリン、ピリジン等の第三級アミン類等に代表される触媒とを作用させる方法である。無論、ケミカルキュア法に熱キュア法を併用してもよく、イミド化の反応条件は、ポリアミド酸の種類、熱キュア法及び／またはケミカルキュア法の選択等により変動し得る。

ポリアミド酸を合成するための好ましい溶媒は、アミド系溶媒すなわち N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどであり、N，N-ジメチルホルムアミドが特に好ましく用いられる。

【0025】

これらの熱可塑性ポリイミドを得るために上記群（1）に挙げた酸二無水物残基を与える酸二無水物やその他の使用可能な酸二無水物として、ピロメリット酸二無水物、ビス（2，3-ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、ビス（3，4-ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、1，1-ビス（2，3-ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、1，1-ビス（3，4-ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、1，2-ビス（3，4-ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、2，2-ビス（3，4-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、1，3-ビス（3，4-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、1，2，5，6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2，3，6，7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3，4，9，10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、p-フェニレンジフタル酸無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物を例示できる。

【0026】

また、同じくこれらの熱可塑性ポリイミドを得るために、上記群(2)に挙げたジアミン残基を与えるジアミンやその他の使用可能なジアミンとして、1, 2-ジアミノベンゼン、3, 3'-ジクロロベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、1, 5-ジアミノナフタレン、4, 4'-ジアミノジフェニルジエチルシラン、4, 4'-ジアミノジフェニルシラン、4, 4'-ジアミノジフェニルエチルホスフィンオキシド、4, 4'-ジアミノジフェニルN-メチルアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルN-フェニルアミン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 3'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、ビス[4-{4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ}フェニル]スルホン、1, 4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン、4, 4'-ジアミノジフェニルエチルホスフィンオキシド及びそれらの類似物を例示できる。

【0027】

本発明の熱可塑性ポリイミドを得る為のこれら酸二無水物とジアミンの組み合わせの中で、群(1)に挙げた酸二無水物残基を与える酸二無水物から選ばれた少なくとも一種の酸二無水物と、群(2)に挙げたジアミン残基を与えるジアミンから選ばれた少なくとも一種のジアミンの組み合わせが好ましく、またその中でも酸二無水物として2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、オキシジフタル酸無水物、エチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、ビスフェノールAビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、4, 4'-(4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス(無水フタル酸)、またジアミンとして1, 3-ジアミノベンゼン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホンが工業的に入手可能であり、また得られる熱可塑性ポリイミドの吸水率が低くなる、誘電率が小さい、誘電正接が小さい等の優れた特性を有し、また本発明の効果である接着強度を上げる効果を発現するため特に好ましく使用可能である。

【0028】

本発明により好ましい、酸無水物成分とジアミン成分の組み合わせとしては、例えばビスフェノールAビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)と2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンの組み合わせ、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、エチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)と2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンの組み合わせ、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルの組み合わせ、4, 4'-(4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス(無水フタル酸)と1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンの組み合わせなどが例示される。

【0029】

上記の方法で得られる熱可塑性ポリイミド樹脂により、熱可塑性ポリイミド樹脂層を得ることができるが、熱可塑性ポリイミド樹脂層とは、公知の方法で無機あるいは有機物のフィラー、有機リン化合物等の可塑剤や酸化防止剤を添加する形態も含み、エポキシ樹脂やシアナート樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂と混合する形態も含むものである。

【0030】

また、熱可塑性ポリイミド樹脂層の単層フィルムとしてもよいが、回路基板の耐熱性や熱膨脹特性などの点から、コアフィルムとその少なくとも片方の面に熱可塑性ポリイミド層を形成するという構成にしても良い。

【0031】

ここで使用される非熱可塑性ポリイミドフィルムは公知の方法で製造することができる。即ちポリアミド酸を支持体に流延、塗布し、化学的あるいは熱的にイミド化することで得られる。好ましくは化学的にイミド化することがフィルムの靱性、破断強度、及び生産性の観点から好ましい。

【0032】

本発明に用いられる非熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸は、基本的には、公知のあらゆるポリアミド酸を適用することができる。本発明に用いられるポリアミド酸は、通常、芳香族酸二無水物の少なくとも1種とジアミンの少なくとも1種を、実質的等モル量を有機溶媒中に溶解させて、得られたポリアミド酸有機溶媒溶液を、制御された温度条件下で、上記酸二無水物とジアミンの重合が完了するまで攪拌することによって製造される。また、ポリイミドはポリアミド酸をイミド化して得られるが、イミド化には、熱キュア法及びケミカルキュア法のいずれかを用いる。熱キュア法は、脱水閉環剤等を作用させずに加熱だけでイミド化反応を進行させる方法である。また、ケミカルキュア法は、ポリアミド酸有機溶媒溶液に、無水酢酸等の酸無水物に代表される化学的転化剤（脱水剤）と、イソキノリン、 β -ピコリン、ピリジン等の第三級アミン類等に代表される触媒とを作用させる方法である。無論、ケミカルキュア法に熱キュア法を併用してもよく、イミド化の反応条件は、ポリアミド酸の種類、フィルムの厚さ、

熱キュア法及び／またはケミカルキュア法を選択等により変動し得る。

【0033】

本発明に用いられる非熱可塑性ポリイミドに合成のための適当な酸二無水物は、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、4, 4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、エチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、ビスフェノールAビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、4, 4'-(4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス(無水フタル酸)、p-フェニレンジフタル酸無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物及びそれらの類似物を含む。

【0034】

本発明に係る非熱可塑性ポリイミド合成に用いられる酸二無水物において、ピロメリット酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)が好ましく、これらを単独または、任意の割合の混合物が好ましく用いられる。

【0035】

本発明に係る非熱可塑性ポリイミド合成のために使用しうるジアミンとしては、1, 4-ジアミノベンゼン (p-フェニレンジアミン)、1, 3-ジアミノベンゼン、1, 2-ジアミノベンゼン、ベンジジン、3, 3'-ジクロロベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、3, 3'-ジヒドロキシベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、1, 5-ジアミノナフタレン、4, 4'-ジアミノジフェニルジエチルシラン、4, 4'-ジアミノジフェニルシラン、4, 4'-ジアミノジフェニルエチルホスフィンオキシド、4, 4'-ジアミノジフェニルN-メチルアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルN-フェニルアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 3'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] メタン、1, 1-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 1-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 2-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、2, 2-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] ブタン、2, 2-ビス [3- (3-アミノフェノキシ) フェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘ

キサフルオロプロパン、1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、4, 4'-ビス (3-アミノフェノキシ) ビフェニル、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] ケトン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ケトン、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、1, 4-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、4, 4'-ビス [3- (4-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [3- (3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [4- (4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル) フェノキシ] ベンゾフェノン、4, 4'-ビス [4- (4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル) フェノキシ] ジフェニルスルホン、ビス [4- {4- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ} フェニル] スルホン、1, 4-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、4, 4'-ジアミノジフェニルエチルホスフィンオキシド、等及びそれらの類似物を含む。

【0036】

本発明の非熱可塑性ポリイミドフィルムに用いられるこれらジアミンにおいて、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノベンズアニリド及びp-フェニレンジアミン、またはこれらの混合物は特に好ましく用いる事ができる。

【0037】

本発明に好ましい酸二無水物とジアミン類の組み合わせは、ピロメリット酸二無水物と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルの組み合わせ、ピロメリット酸

二無水物と 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル及び p-フェニレンジアミンの組み合わせ、ピロメリット酸二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)と 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル及び p-フェニレンジアミンの組み合わせ、ピロメリット酸二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル及び p-フェニレンジアミンの組合わせである。これらのモノマーを組み合わせで合成した非熱可塑性ポリイミドは適度な弾性率、寸法安定性、低吸水性等の優れた特性を発現し、本発明の各種積層体に用いるのに好適である。

【0038】

ポリアミド酸を合成するための好ましい溶媒は、アミド系溶媒すなわち N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどであり、N, N-ジメチルホルムアミドが特に好ましく用いられる。

【0039】

また、イミド化をケミカルキュア法により行なう場合、本発明に係るポリアミド酸組成物に添加する化学的転化剤は、例えば脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物、N, N'-ジアルキルカルボジイミド、低級脂肪族ハロゲン化物、ハロゲン化低級脂肪族ハロゲン化物、ハロゲン化低級脂肪酸無水物、アリールホスホン酸ジハロゲン化物、チオニルハロゲン化物またはそれら 2 種以上の混合物が挙げられる。それらのうち、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水ラク酸等の脂肪族無水物またはそれらの 2 種以上の混合物が、好ましく用い得る。これらの化学的転化剤はポリアミド酸溶液中のポリアミド酸部位のモル数に対して 1~10 倍量、好ましくは 1~7 倍量、より好ましくは 1~5 倍量を添加するのが好ましい。また、イミド化を効果的に行うためには、化学的転化剤に触媒を同時に用いることが好ましい。触媒としては脂肪族第三級アミン、芳香族第三級アミン、複素環式第三級アミン等が用いられる。それらのうち複素環式第三級アミンから選択されるものが特に好ましく用い得る。具体的にはキノリン、イソキノリン、 β -ピコリン、ピリジン等が好ましく用いられる。これらの触媒は化学的転化剤のモル数に対

して1/20～10倍量、好ましくは1/15～5倍量、より好ましくは1/10～2倍量のモル数を添加する。これらの、化学的転化剤及び触媒は、量が少ないとイミド化が効果的に進行せず、逆に多すぎるとイミド化が早くなり取り扱いが困難となる。

【0040】

上記種々の公知の方法で得られる非熱可塑性ポリイミドフィルムは、公知の方法で無機あるいは有機物のフィラー、有機リン化合物等の可塑剤や酸化防止剤を添加してもよく、該非熱可塑性ポリイミドフィルムの少なくとも片方の面に熱可塑性ポリイミド層を形成することから、その接着性を向上するために、コロナ放電処理、プラズマ放電処理、イオンガン処理、等の公知の物理的表面処理や、プライマー処理等の化学的表面処理を施し、さらに良好な特性を付与し得る事が出来る。

【0041】

非熱可塑性ポリイミドフィルムの厚みは、2 μ m以上、125 μ m以下であることが好ましく、5 μ m以上、75 μ m以下であることがより好ましい。この範囲より薄いと積層体の剛性が不足するばかりでなく、フィルムの取り扱いが困難となり、さらにその表面への熱可塑性ポリイミド層の形成も困難となる。一方、フィルムが厚すぎると、プリント配線板を製造する際に、インピーダンス制御の点から回路幅を広くする必要があるので、プリント配線板の小型化、高密度化の要請に逆行する。

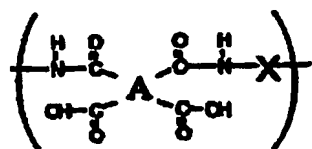
【0042】

これらの非熱可塑性ポリイミドフィルムの表面に熱可塑性ポリイミド樹脂層を形成する方法は、代表的には非熱可塑性ポリイミドフィルムの片面または両面に、熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸、例えば一般式(1)で示したようなポリアミド酸を流延または塗布した後、該ポリアミド酸を熱的方法または化学的方法でイミド化および乾燥してポリイミド積層体を得る方法である。また、熱可塑性ポリイミドが溶媒可溶性であればその溶液を非熱可塑性ポリイミド上に塗布後乾燥することによっても得る事ができる。あるいは、熱可塑性ポリイミドのシートを製造し、非熱可塑性ポリイミドフィルムに熱融着させる方法も適

用できる。

【0043】

【化10】



一般式(1)

非熱可塑性ポリイミドフィルムの少なくとも一方の面に熱可塑性ポリイミド層を形成する場合熱可塑性ポリイミド層の厚さは $10\mu\text{m}$ 以下、 $0.01\mu\text{m}$ 以上である事が望ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下、 $0.1\mu\text{m}$ 以上である事がより好ましい。熱可塑性ポリイミド層は薄過ぎると接着性の発現効果が弱くなり本発明の効果が期待できなくなってしまう。一方、金属層との強固な接着性の観点からは熱可塑性ポリイミドフィルムの厚さは厚いほど良いが、厚すぎると回路基板の耐熱性や熱膨脹特性などの物性が熱可塑性ポリイミドの物性によって支配される事になる。したがって、回路基板として優れた特性を持つ非熱可塑性ポリイミドフィルムの物性を生かすためには熱可塑性ポリイミド層の厚さは非熱可塑性ポリイミドフィルムより薄い事が必要であり、好ましくは熱可塑性ポリイミド層の厚さは非熱可塑性ポリイミド層の $1/2$ 以下であり、より好ましくは $1/5$ 以下である。

【0044】

熱可塑性ポリイミド表面の10点平均粗さ（以下、 R_z と言う）で $2\mu\text{m}$ 以下好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。表面が平滑であることはライン/スペース $25/25\mu\text{m}$ 以下の高密度回路を形成するのに好適であり、エッチング工程において樹脂表面の凹凸にエッチング残りが生じない点からも好適である。 R_z はJIS B0601等の表面形状に関する規格に規定されており、その測定には、JIS B0651の触針式表面粗さ計やB0652の光波干渉式表面粗さ計を用いることができる。本発明では、光波干渉式表面粗さ計ZYG O社製New View 5030システムを用いて高分子フィルムの10点平均粗さを測定した。

【0045】

また、コアフィルムとして、金属箔や金属板あるいはガラスクロスに樹脂を含浸させた基板（例えばガラスエポキシ基板）を用いることも可能である。

【0046】

次に本発明にかかる、金属層について説明する。まず、金属層の形成方法としては真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、CVD法、等の手法が適用し得る。特に、設備の簡便さ、生産性、得られる導体層と高分子フィルムの接着性などを総合的に判断するとスパッタリング法が好ましい。本発明において金属層のトータルの厚みは20nm以上500nm以下である事が好ましい。

【0047】

スパッタリングを用いる場合は公知の方法を適用できる。すなわちDCマグネトロンスパッタやRFスパッタあるいはそれらの方法に種々改善を加えたものがそれぞれの要求に応じて適宜適用し得る。ニッケルや銅などの導体を効率よくスパッタするためにはDCマグネトロンスパッタが好ましく、薄膜中のスパッタガスの混入を防ぐなどの目的で、高真空中でスパッタする場合にはRFスパッタが適している。DCマグネトロンスパッタについて詳しく説明すると、まず、高分子フィルムを基板として真空チャンバー内にセットし、真空引きをする。通常回転ポンプによる粗引きと拡散ポンプまたはクライオポンプなどを組み合わせて通常 6×10^{-4} Pa以下まで真空引きする。次いでスパッタガスを導入しチャンバー内を0.1 Pa～10 Pa好ましくは0.1 Pa～1 Paの圧力とし、金属ターゲットにDC電圧を印可してプラズマ放電を起こさせる。この際、ターゲット上に磁場を形成し、生成したプラズマを磁場内に閉じこめることでプラズマ粒子のターゲットへのスパッタ効率を高める。高分子フィルムにプラズマやスパッタの影響が無いようにしながら、プラズマが生成した状態で数分間から数時間保持して金属ターゲットの表面酸化層を除去する（プレスパッタという）。プレスパッタの終了後、シャッターを開けるなどして高分子フィルムにスパッタを行う。スパッタ時の放電パワーは好ましくは100W～1000Wの範囲である。また、スパッタするサンプルの形状に従ってバッチ方式のスパッタやロールスパッタが適用される。導入スパッタガスは通常アルゴンなどの不活性ガスを用いるが

、少量の酸素を含んだ混合ガスやその他のガスを用いることもできる。

【0048】

また、金属層の密着性を向上するために、該金属層を2層構造とすることも可能である。下地金属としてはチタン、クロム、ニッケル、金あるいはこれらの合金が用いられ、特にニッケルあるいはニッケルとクロムの合金を用いる事は特に好ましい。

【0049】

この場合、ニッケルあるいはニッケルとクロムの合金による下地層の厚みは1 nm以上、50 nm以下が好ましく、3 nm以上20 nm以下である事がより好ましい。これよりも薄いと接着性を向上する効果が不十分である場合がある。一方、銅層の厚みは10 nm以上、1000 nm以下である事が望ましく、20 nm以上、500 nm以下である事がより好ましく、30 nm以上、300 nm以下である事が最も好ましい。

これらの金属厚みの合計は経済性とセミアディティブ工法により回路形成する場合の給電層除去のためのエッチング性の観点、およびスルーホールを有するプリント配線板をサブトラクティブ工法で30 μ m以下の幅の回路形成する場合のエッチング性の観点より1000 nmよりも薄い事が好ましく、500 nm以下である事はより好ましく、300 nm以下である事が最も好ましい。500 nm以上厚いと上記エッチング性が悪くなり、高密度回路パターンを形成するのに不適當である。

次に、熱可塑性ポリイミド層を加熱する方法について説明する。加熱は赤外線ランプヒーター、熱媒や電熱線を用いた加熱ロール、電磁波を用いた誘導加熱などの方法が利用できる。中でも赤外線ランプヒーターや電熱線を用いた加熱ロールはその構造が簡単、小型で真空槽内にも比較的容易に取り付けることができるため好ましい。加熱する温度は、100℃～300℃が好ましい。また、熱可塑性ポリイミド樹脂のガラス転移温度以上に加熱することは熱可塑性ポリイミド樹脂の分子運動が活発となり、堆積する金属元素との密着力が向上するためより好ましい。これ以下の温度では加熱の効果が小さく、また高すぎると熱可塑性ポリイミド樹脂の劣化や変形、分解などを引き起こすことがあり好ましくない。

次に、該積層体を用いたプリント配線板の製造方法について説明するが本発明の製造方法はこれらに限定されるものではなく、その他の技術・プロセスを組み合わせることも可能である。

【0050】

第一のプリント配線板の製造方法では、金属層表面に無電解メッキ銅を施す。この無電解メッキは、パラジウム触媒を用いる化学めっきあるいはパラジウム、カーボン等を用いるダイレクトプレーティングを用いることができる。なお、この無電解メッキの工程はプロセス耐性を付与するためおよび／またはピンホール欠陥部を覆うことができるが、場合によっては省いても構わない。さらに無電解メッキ銅上にレジスト膜を形成し、露光、エッチングにより回路の形成を予定する部分のレジスト被膜を取り除く。次に無電解メッキ膜または本発明にかかる金属層が露出する部分を給電電極として使用して電解銅によるパターンメッキ法により回路を形成する。ついでレジスト部分を取り除き不要部分の無電解メッキ層、物理的方法で形成された金属層をエッチングにより取り除いて回路を形成する。この方法はセミアディティブ法と呼ばれる方法である。

第二のプリント配線板の方法は以下のように行われる。まず上記と同様に、金属層の表面に無電解メッキ銅層を形成する。上記と同様に無電解メッキ工程は省くことも可能である。次に電解メッキ銅を施し、電解銅メッキ層表面にレジスト膜を形成し、露光工程、現像により回路の形成しない部分のレジスト膜を除去し、次にエッチングにより不要な金属層を取り除き回路を形成する。

【0051】

また、本発明の積層体の製造方法を用いて両面に金属層を形成したプリント配線板、あるいは積層体を更に多層化した多層プリント配線板を製造することも本発明の範疇である。両面プリント配線板を製造する方法としては、例えば非熱可塑性ポリイミドフィルムの両面に熱可塑性ポリイミド層を設け、加熱しながら、両面に例えばスパッタリングによって金属元素を堆積して金属層を形成した積層体を用いる。また、多層プリント配線板を製造する方法としては、例えば非熱可塑性ポリイミドフィルムの両面に熱可塑性ポリイミド層を設け、加熱しながら、例えばスパッタリングによって金属元素を堆積して金属層を形成した積層体を用

いて両面プリント配線板を製造し、層間接着剤のシートを介して多層化する。あるいは非熱可塑性ポリイミドフィルムの片面に熱可塑性ポリイミド層／金属層を形成し、金属層を形成していない面に接着剤層を設けた（金属層／熱可塑性ポリイミド層／非熱可塑性ポリイミドフィルム／接着剤層）からなる積層体を製造し、回路層を積み重ねていく、いわゆるビルドアップ工法が適用できる。

【0052】

これらの両面プリント配線板や多層プリント配線板においては層間接続のためにスルーホールやビアホールを形成し、ホールクリーニングのためのデスミア処理、層間接続の為の無電解めっき処理が必須となるが、本発明の積層体を用いることによって、デスミア液や無電解銅めっき液（通常強アルカリ性）に対する耐性も十分であり、加熱処理を組合わせることによってプレッシャークッカーテストを行うと密着力が大幅に低下するという問題を解決した良好な両面あるいは多層プリント配線板を製造しうる。

【0053】

【実施例】

以下に実施例を挙げて、本発明の効果を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、当業者は本発明の範囲を逸脱することなく、種々の変更、修正、及び改変を行い得る。なお、実施例中の種々のポリイミドフィルムの作製、金属層の作製、測定、評価法は以下の方法で行った。

【0054】

（実施例1）

（非熱可塑性ポリイミドフィルムの作製）

ピロメリット酸二無水物／p-フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）／p-フェニレンジアミン／4,4'-ジアミノジフェニルエーテルをモル比で1／1／1／1の割合で合成したポリアミド酸の17wt%のN,N-ジメチルアセトアミド溶液90gに無水酢酸17gとイソキノリン2gからなる転化剤を混合、攪拌し、遠心分離による脱泡の後、アルミ箔上に厚さ300μmで流延塗布した。攪拌から脱泡までは0℃に冷却しながら行った。このアルミ箔とポリアミド酸溶液の積層体を110℃4分間加熱し、自己支持性を有するゲル

フィルムを得た。このゲルフィルムの残揮発分含量は30wt%であり、イミド化率は90%であった。このゲルフィルムをアルミ箔から剥がし、フレームに固定した。このゲルフィルムを300℃、400℃、500℃で各1分間加熱して厚さ25 μ mの非熱可塑性ポリイミドフィルムを製造した。

【0055】

(熱可塑性ポリイミド前駆体の作製法)

ジアミン成分として2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンをN, N-ジメチルホルムアミドに均一に溶解し、攪拌しながら酸二無水物成分として3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とエチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)のモル比4:1でかつ酸二無水物成分とジアミン成分が等モルになるように添加し、約1時間攪拌し、固形分濃度20wt%の熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸のN, N-ジメチルホルムアミド溶液を得た。

【0056】

(積層ポリイミドフィルムの製造)

前記非熱可塑性ポリイミドフィルムをコアフィルムとして用い、両面に熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸のN, N-ジメチルホルムアミド溶液をグラビアコーターを用いて塗布した。塗布後、加熱処理により溶媒乾燥、およびポリアミド酸のイミド化を行い、最終加熱温度390℃で非熱可塑性ポリイミド層と熱可塑性ポリイミド層からなる積層ポリイミドフィルムを製造した。光波干渉式表面粗さ計ZYGO社製NewView5030システムを用いて、得られた積層ポリイミドフィルムの、熱可塑性ポリイミド層の表面の10点平均粗さを測定したところ0.1 μ mであった。

【0057】

(金属層の形成)

前記方法で製造した積層ポリイミドフィルムの片方の面に、昭和真空社製スパッタリング装置NSP-6を用い、赤外線ランプヒーターで270℃に加熱しながら、ニッケル6nm(スパッタ圧0.2Pa、DC出力200W、スパッタ時間1分間)、銅200nm(スパッタ圧0.2Pa、DC出力200W、スパッタ時

間24分間)をスパッタリングして積層体を製造した。

ここで前記スパッタリング装置NSP-6は赤外線ランプヒーター装置を真空チャンバー内に有しており、加熱とスパッタリング処理を同時並行して行うことができる構造となっている。すなわち本装置はチャンバー内で基板11枚が自公転しながらランプヒーター上で加熱され、スパッタリング処理される。すなわち各基板がスパッタリング処理される時間は、全体の処理時間の5～7%の時間となる。ランプヒーターの温度はランプヒーターと基板の間に熱電対を設置して温度を測定、制御した。また、金属層上に耐熱性と再剥離性を持つ保護フィルム(東洋インキ社製:リオエラムLE952-T1)をラミネートした。

【0058】

(接着層の合成)

窒素雰囲気下で、N,N-ジメチルホルムアミドに1当量のビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホンを溶解した。溶液を冷却しつつ攪拌し、1当量の4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス(無水フタル酸)を溶解、重合し固形分濃度30重量%のポリアミド酸重合体溶液を得た。このポリアミド酸溶液を200℃、180分、665Paの減圧下で加熱し、固形の熱可塑性ポリイミド樹脂を得た。上記で得たポリイミド樹脂とノボラック型のエポキシ樹脂(エピコート1032H60:油化シェル社製)、および4,4'-ジアミノジフェニルスルフォンを重量比が70/30/9になるように混合し、ジオキソランに固形分濃度が20重量%になるように溶解して接着剤溶液を得た。得られた接着剤溶液を上記手法で得た積層体の金属層を形成していない面に乾燥後の厚みが12.5μmになるように塗布し、170℃で2分間乾燥して接着層を形成し耐熱性保護フィルム/金属層/熱可塑性ポリイミド樹脂層/ポリイミドフィルム/接着剤層からなる積層体を得た。

【0059】

(積層工程)

銅箔12μmのガラスエポキシ銅張積層板に、上記で得た積層体を真空プレスにより温度200℃、熱板圧力3MPa、プレス時間2時間、真空条件1KPaの条件で内層回路板に積層、硬化し耐熱性保護フィルム/金属層/ポリイミドフ

ルム層／接着剤層／ガラスエポキシ銅張積層板からなる積層体を得た。

【0060】

(穴開け・デスマヤ・化学銅めっき工程)

積層体表面の耐熱性保護フィルムを剥離した後、積層体の耐デスマヤ液性、耐無電解銅めっき液性を評価する為に積層体を表1の条件の各工程を通した。

【0061】

【表1】

処理順序	処理薬液処方		条件
1	スウェリングセキユリガントP (※)	500ml / l	60℃5分
	水酸化ナトリウム	3g / l	
	(水洗)		
2	コンセントレートコンパクトCP (※)	550ml / l	80℃5分
	水酸化ナトリウム	40g / l	
	(水洗)		
3	リダクションソリューションセキユリガントP500 (※)	70ml / l	40℃5分
	硫酸	50ml / l	
	(水洗)		
4	クリーンセキユリガント902 (※)	40ml / l	60℃5分
	クリーンアディティブ902 (※)	3ml / l	
	水酸化ナトリウム	20g / l	
	(水洗)		
5	プリアップネガントB (※)	20ml / l	室温 1分
	硫酸	1ml / l	
6	アチバクターネガント834コンパクト (※)	40ml / l	40℃5分
	水酸化ナトリウム	4g / l	
	ホウ酸	5g / l	
	(水洗)		
7	リデュサーネガント (※)	1g / l	室温2分
	水酸化ナトリウム	5g / l	
	(水洗)		
8	ペーシックソリューションプリントガントMSK-DK (※)	80ml / l	35℃15分
	カッパースソリューションプリントガントMSK (※)	40ml / l	
	ステイライザープリントガントMSK-DK (※)	3ml / l	
	リデュサー銅 (※)	14ml / l	
	(水洗)		

(※) アトツテクジャパン株式会社製

(電気銅めっき工程)

硫酸銅めっき浴（ハイスロー浴）を用い、電流密度2 A / dm²で40分間電気めっきし、銅厚みを18 μmとした。尚、めっき浴の添加剤として奥野製薬社製トッフルチナメークアップ（10 ml / l）及びトッフルチナ81-HL（2.5 ml / l）を用いた。

【0062】

(常態での接着強度の測定)

得られた銅／ポリイミドフィルム／接着剤／ガラスエポキシ銅張積層板からなる積層体の表面銅をパターン幅3mmにエッチングし、IPC-TM-650-method. 2. 4. 9に従い、剥離角度90度、剥離速度50mm/minで測定した。

【0063】

(プレッシャークッカー後の接着強度の測定)

前記パターン幅3mmにエッチングした銅／ポリイミドフィルム／接着剤／ガラスエポキシ銅張積層板を121℃、100%RH、の条件で96時間暴露した後、IPC-TM-650-method. 2. 4. 9に従い、剥離角度90度、剥離速度50mm/minで測定した。

【0064】

(微細回路の形成)

金属層／熱可塑性ポリイミド層／非熱可塑性ポリイミドフィルム／接着剤層／ガラスエポキシ銅張積層板からなる積層体を用い、セミアディティブ法を用いてL/S=15/15 μ mの回路を形成した。金属層／熱可塑性ポリイミド層界面が平滑であり(Rz=0.1 μ m)エッチング残りが発生せず良好な回路を形成出来た。

(実施例2)

ランプヒーターの加熱温度を150℃とする以外は実施例1と同様の方法で積層体を製造し、常態、及びプレッシャークッカー後の接着強度を測定した。得られた金属層／熱可塑性ポリイミド層／非熱可塑性ポリイミドフィルム／接着剤層／ガラスエポキシ銅張積層板からなる積層体を用い、セミアディティブ法を用いてL/S=15/15 μ mの回路を形成した。金属層／熱可塑性ポリイミド層界面が平滑であり(Rz=0.1 μ m)エッチング残りが発生せず良好な回路を形成出来た。

【0065】

(比較例1)

非熱可塑性ポリイミドフィルムに熱可塑性ポリイミド層を形成しないこと以外は実施例 1 と同様の方法で積層体を製造したところ、デスミア工程で金属層にクラックが入って剥れてしまい積層体が製造できなかった。

【0066】

(比較例 2)

$R_z = 3 \mu m$ に粗面化したエポキシ樹脂基板に表 1 の処理 4 ~ 8 を行い、基板表面に金属層を形成し、これを用いてセミアディティブ法で $L/S = 15/15 \mu m$ の回路を形成したが、樹脂表面にエッチング残りがあり、良好な回路を形成できなかった。

実施例 1、2 及び比較例 1 ~ 2 の結果を表 2 に示す。

【0067】

【表 2】

	積層体の構成	加熱温度	接着強度 (N/cm)	
			常態	PCT 後
実施例 1	金属層 ／熱可塑性ポリイミド層 ／非熱可塑性ポリイミドフィルム	270℃	15	9
実施例 2	金属層 ／熱可塑性ポリイミド層 ／非熱可塑性ポリイミドフィルム	270℃	13	8
比較例 1	金属層 ／非熱可塑性ポリイミドフィルム	270℃	金属層が剥れ測定できない	

【0068】

【発明の効果】

この様に、熱可塑性ポリイミド樹脂を加熱しながら金属元素を堆積し金属層を形成する方法は、常態および PCT 後の接着強度の向上に大変有効であることが明らかである。すなわち、ポリイミドフィルム層を熱可塑性ポリイミド層と非熱

可塑性ポリイミドフィルムの積層構造とし、該積層ポリイミドフィルムの熱可塑性ポリイミド層を加熱しながら金属元素を堆積し金属層を形成することで、耐デスミア液性及び接着強度の耐プレッシャークッカー性を併せ持つ積層体を製造する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非熱可塑性ポリイミド層の少なくとも一方の面に熱可塑性ポリイミド層を形成し、熱可塑性ポリイミド層上に金属層を形成した積層体において、通常のプラズマ処理などでは金属層と熱可塑性ポリイミド層の間の密着力が低く、特にプレッシャークッカーテストを行うと密着力が大幅に低下する。

【解決手段】 少なくとも、熱可塑性ポリイミド樹脂層とその表面に金属層を設けた積層体の製造方法であって、該熱可塑性ポリイミド樹脂層を加熱しながら金属元素を堆積させて金属層を形成することを特徴とする積層体の製造方法によって上記課題を解決する。

【選択図】

特願 2003-071060

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000941]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏 名	鐘淵化学工業株式会社